

Europäisches Patentamt

European Pat nt Office

Office européen des brevets



(11) EP 0 879 592 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

25.11.1998 Patentblatt 1998/48

(51) Int. Cl.⁶: **A61K 7/42**, A61K 7/48

(21) Anmeldenummer: 98106471.0

(22) Anmeldetag: 08.04.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorităt: 17.04.1997 DE 19716070

(71) Anmelder:

Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien 40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(72) Erfinder:

- Wachter, Rolf, Diplom-Chemiker 40595 Düsseldorf (DE)
- Ansmann, Achim, Diplom-Chemiker 40699 Erkrath (DE)
- Kühne, Sabine 42781 Haan (DE)

(54) Sonnenschutzmittel

(57) Es werden neue Sonnenschutzmittel vorgeschlagen, enthaltend Ölkörper, Emulgatoren, Chitosane und UV-Lichtschutzfilter. Die Mittel zeichnen sich durch hohe Wasserresistenz, Phasenstabilität sowie besondere hautkosmetische Verträglichkeit aus.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Sonnenschutzmittel, enthaltend Ölkörper, Emulgatoren, Chitosane und UV-Lichtschutzfilter sowie die Verwendung der Chitosane zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln.

Stand der Technik

Die Pigmentierung normaler Haut führt unter dem Einfluß von Sonnenstrahlung zur Bildung von Melaninen. Dabei ruft die Bestrahlung mit langwelligem UV-A Licht die Dunkelung der in der Epidermis bereits vorhandenen Melaninkörper hervor, ohne daß schädigende Folgen zu erkennen sind, während die kurzwellige UV-B Strahlung die Bildung neuen Melanins bewirkt. Ehe das schützende Pigment jedoch gebildet werden kann, unterliegt die Haut der Einwirkung der ungefilterten Strahlung, die je nach Expositionsdauer zu Hautrötungen (Erythemen), Hautentzündungen (Sonnenbrand) oder gar Brandblasen führen kann. Die mit derartigen Hautläsionen verbundenen Belastungen des Organismus, beispielsweise im Zusammenhang mit der Ausschüttung von Histaminen, kann zusätzlich zu Kopfschmerzen, Mattigkeit, Fieber, Herz- und Kreislaufstörungen und dergleichen führen. Für den Verbraucher, der sich vor den schädlichen Aspekten der Sonneneinstrahlung schützen will, bietet der Markt eine Vielzahl von Produkten, bei denen es sich ganz überwiegend um Öle und milchige Emulsionen handelt, die neben einigen Pflegestoffen vor allem UV-Lichtschutzfilter enthalten. Übersichten hierzu finden sich beispielsweise von P.Finkel in Parf.Kosm. 76, 432 (1995) und S.Schauder in Parf.Kosm. 76, 490 (1995).

Dennoch besteht im Markt weiterhin das Bedürfnis nach Produkten mit einem verbesserten Leistungsspektrum. Besonderes Interesse gilt dabei Zubereitungen, die die Einarbeitung von größeren Mengen UV-Lichtschutzfiltern erlauben, ohne daß im Laufe der Lagerung eine Phasentrennung bzw. eine Sedimentation stattlindet. Eine nach der Phaseninversionstemperaturmethode hergestellte Formulierung, wie beispielsweise in der Europäischen Patentanmeldung EP-A1 0667144 (L'Oreal) beschrieben, neigt bei der Einarbeitung von größeren Mengen Titandioxid sehr rasch zur Ausscheidung des dispergierten Feststoffes. Ein weiteres Problem besteht daß viele UV-Lichtschutzfilter mit den weiteren Bestandteilen der Rezeptur in Wechselwirkung treten können, was zu einer chemische Reaktion und ebenfalls zu einer Abnahme der Lagerbeständigkeit führt. Schließlich wünscht der Verbraucher transparente Formulierungen, die auch gegenüber sehr empfindlicher Haut eine hohe hautkosmetische Verträglichkeit aufweisen und gleichzeitig ausreichend wasserresistent sind, so daß keine Notwendigkeit besteht, die Haut nach jedem Badegang neu einzucremen. Die komplexe Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, Sonnenschutzmittel zur Verfügung zu stellen, die sich gleichzeitig durch besondere Wasserresistenz, Phasenstabilität, Lagerbeständigkeit und Verträglichkeit gegenüber empfindlicher Haut auszeichnen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Sonnenschutzmittel, enthaltend

- (a) Ölkörper,
 - (b) Emulgatoren.
 - (c) Chitosane und
 - (d) UV-Lichtschutzfilter.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Chitosane nicht nur in der Lage sind, Emulsionen so zu stabilisieren, daß feinteilige Formulierungen erhalten werden, die über eine hervorragende Lagerstabilität gerade auch im Temperaturbereich oberhalb von 50°C verfügen, sondern auch außerordentlich wasserbeständig sind. Gleichzeitig werden Zubereitungen mit besonders hoher hautkosmetischer Verträglichkeit erhalten.

50 Ölkörper

40

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C_6 - C_{22} -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C_6 - C_{10} -Fettsäuren, Ilüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C_6 - C_{18} -Fettsäuren, Ester von C_6 - C_{22} -Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, pflanzliche Öle, verzweigte

primäre Alkohol , substituierte Cyclohexane, lineare C₅-C₂₂-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₅-C₂₂-Alkoholen (z.B. Finsolv[®] TN), Dialkylether, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

5 Emulgatoren

10

15

20

Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (b1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe:
 - (b2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
 - (b3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
 - (b4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
 - (b5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
 - (b6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
 - (b7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
 - (b8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{6/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
 - (b9) Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate;
- 25 (b10) Wollwachsalkohole;
 - (b11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
 - (b12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 1165574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin sowie
- 30 (b13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C_{8/18}-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind beispielsweise aus US 3,839,318, US 3,707,535, US 3,547,828, DE-OS 19 43 689, DE-OS 20 36 472 und DE-A1 30 01 064 sowie EP-A 0 077 167 bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche obenflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkylaminopropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkylaurine, N-Alkylaminobuttersäuren, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe.

ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

5 Chitosane

Chitosane stellen Biopolymere dar und werden zur Gruppe der Hydrokolloide gezählt. Chemisch betrachtet handelt es sich um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den folgenden - idealisierten - Monomerbaustein enthalten:

10

20

15

Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln sowie pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A6, Weinheim, Verlag Chemie, 1986, S. 231-332). Übersichten zu diesem Thema sind auch beispielsweise von B.Gesslein et al. in HAPPI 27, 57 (1990), O.Skaugrud in Drug Cosm.Ind. 148, 24 (1991) und E.Onsoyen et al. in Selfen-Öle-Fette-Wachse 117, 633 (1991) erschienen. Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei in einem Verfahren das erstmals von Hackmann et al. beschrieben worden ist. üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deproteiniert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise aus Makromol. Chem. 177, 3589 (1976) oder der französischen Patentanmeldung FR-A 2701266 bekannt. Vorzugsweise werden solche Typen eingesetzt, wie sie in den deutschen Patentanmeidungen DE-A1 4442987 und DE-A1 19537001 (Henkel) offenbart werden, und die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 800.000 bis 1.200.000 Dalton, eine Viskosität nach Brookfield (1 Gew.-%ig in Glycolsäure) unterhalb von 5000 mPas, einen Deacetylierungsgrad im Bereich von 80 bis 88 % und einem Aschegehalt von weniger als 0,3 Gew.-% aufweisen. Neben den Chitosanen als typischen kationischen Biopolymeren kommen im Sinne der Erfindung auch anionisch bzw. nichtionisch derivatisierte Chitosane, wie z.B. Carboxylierungs-, Succinylierungs- oder Alkoxylierungsprodukte in Frage, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift DE-C2 3713099 (L'Oréal) sowie der deutschen Patentanmeldung DE-A1 19604180 (Henkel) beschrieben werden.

UV-Lichtschutzfilter

45

Unter UV-Lichtschutzfiltern sind organische Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. Eine Übersicht hierzu findet sich beispielsweise in **Parf.Kosm. 74**, 485 (1993). Typische Beispiele sind 4-Aminobenzoesäure sowie ihre Ester und Derivate (z.B. 2-Ethylhexyl-p-dimethylaminobenzoat oder p-Dimethylaminobenzoesäureoctylester), Methoxyzimtsäure und ihre Derivate (z.B. 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester), Benzophenone (z.B. Oxybenzon, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon), Dibenzoylmethane, Salicylatester, 2-Phenylbenzimadozol-5-sulfonsäure, 1-(4-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, 3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on, Methylbenzylidencampher und derdleichen.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als Lichtschutzfilter des weiteren auch feindisperse Metalloxide bzw. Salze enthalten. Typische Beispiele sind Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk) und Bariumsulfat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesonder zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können iedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstig ir Weise von der

sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können die erfindungsgemäßen Mittel ferner auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien enthalten, di die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Superoxid-Dismutase, Tocopherole (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).

Der Anteil der Lichtschutzmittel an den erfindungsgemäßen Mitteln liegt - bezogen auf den nichtwäßrigen Anteil - üblicherweise bei 10 bis 90, vorzugsweise 25 bis 75 und insbesondere 40 bis 60 Gew.-%. Die erfindungsgemäßen Mittel als solche können 1 bis 95, vorzugsweise 5 bis 80 und insbesondere 10 bis 60 Gew.-% Wasser enthalten. Werden als Lichtschutzmittel organische Verbindungen eingesetzt, können zur Herstellung der Zubereitungen deren ∞ -emulgierenden Eigenschaften mitgenutzt werden.

Gewerbliche Anwendbarkeit

20

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch eine hohe Wasserresistenz und Phasenstabilität bei besonders vorteilhafter hautkosmetischer Verträglichkeit aus. Eine weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der Chitosane als Wasserrepellentien zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln. Solche Zubereitungen haben beispielsweise die folgende Zusammensetzung:

- (a) 1 bis 30, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% Ölkörper,
- (b) 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% Emulgatoren,
- (c) 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% Chitosane und
- (d) 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% UV-Lichtschutzfilter,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit Wasser zu 100 Gew.-% ergänzen.

Als weitere Inhaltsstoffe können sie in untergeordneten Mengen weitere, mit den anderen Inhaltsstoffen kompatible Aniontenside und/oder Niotenside enthalten. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α-Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkyl-sulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werde Alkylethersulfate und/oder Alkyl(ether)phosphate eingesetzt. Typische Beispiele für nIchtionIsche Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Mittel können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, biogene Wirkstoffe, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete **kationische Polymere** sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. ein quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400[®] von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinyl-imidazol-Polymere wie

z.B. Luviquat[®] (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat[®]/Grūnau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäur und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine[®]/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat[®] 550/Chemviron), Polyaminopolyamide wie z.B. beschrieben in der FR-A 2252840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum wie z.B. Jaguar[®] CBS, Jaguar[®] C-17, Jaguar[®] C-16 der Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere wie z.B. Mirapol[®] A-15, Mirapol[®] AD-1, Mirapol[®] AZ-1 der Miranol.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methyl-phenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Perlglanzwachse können insbesondere Mono- und Difettsäureester von Polyalkylenglycolen, Partialglyceride oder Ester von Fettalkoholen mit mehrwertigen Carbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren verwendet werden. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter blogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Queilmittel für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotrope** wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- 30 Glycerin;
 - Alkylenglycole wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
 - technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und
 Dipentaerythrit;
 - Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche, mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
 - · Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
 - Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
 - · Aminozucker wie beispielsweise Glucamin.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-touluamid, 1,2-Pentandiol oder Insect repellent 3535 in Frage, als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyaceton. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Welnheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Beispiele

55

50

Die Sonnenschutzemulsionen R1 bis R8 wurden in einem Heißverfahren hergestellt. Dazu wurden die Ölkörper zusammen mit den öllöslichen bzw. öldispergierbaren UV-Lichtschutzfiltern und den Emulgatoren bei 70 bis 80°C in Wasser gleicher Temperatur emulgi rt; wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare UV-Filter wurden zusammen mit der

wäßrigen Phase eingebracht. Die Beurteilung der Stabilität erfolgte nach einer Lagerung von 10 Tagen bei 50 °C. Hierbei bedeuten (+) = keine Phasentrennung/Sedimentation und (-) Phasentrennung/Trübung. Die Wasserresistenz wurde in einem Paneltest untersucht. Hierbei bedeutet (+) bei einmaligem Eincremen und UV-Exposition keine Hautrötung trotz dreimaligem Waschen der Haut und (-) Hautrötung unter den gleichen Bedingungen. Die Rezepturen 1 bis 7 sind erfindungsgemäß, die Rezeptur V1 dient zum Vergleich. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Komponente (INCI)	1	2	3	4	5	6	7	V1	
Coco Glycerides		-	12,0	10,0		17,0	-	10,0	
Octyl Dodecanol	-	16,0	-	-	18,0	-	٠.	-	
Almond oil	-	-	-	-	-	-	16,0		
Cetearyl Glucoside (and) Cetearyl Alcohol (50 : 50)	4,0	4,2	4,2	2,0	4,5	3,0	-	4,0	
Ceteareth-20	-	·	-			-	•		
Polylglyceryl-3 Methylglucose Distearate	-		•	2,0	•		·		
Polyglyceryl-2 Dihydroxystearate (and) Lauryl Glu- coside (and) Glycerin	-	-	1,0		-	-	•	•	
Chitosan	0,1	0,2	0,5	1,0	-		-	-	
Succinyliertes Chitosan	-	-	-	-	0,8	0,8	0,8		
Benzophenone-3	2,0	2,0	-	2,0	-	2,0	2,0	2,0	
Octyl Methoxycinnamate	7,5	7,5	7,5	7,5	-	3,0	7,5	7,5	
litandioxid	-	-	5,0	-	5,0	4,5	-	-	
Zinkoxid	-				5,0	3,5		-	
Octyl Triazone	-	6,0			-	-	•		
Glycerin	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	
Wasser		ad 100							
Stabilität	+	+	+	+	+	+	+		
Wasserresistenz	+	+	+	+	+	+	+		

40 Patentansprüche

45

- 1. Sonnenschutzmittel, enthaltend
 - (a) Ölkörper,
 - (b) Emulgatoren,
 - (c) Chitosane und
 - (d) UV-Lichtschutzfilter.
- 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Ölkörper enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird Guerbetalkoholen auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, Estern von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, Estern von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceriden auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssigen Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Estern von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, pflanzlichen Ölen, verzweigten primären Alkoholen, substituierten Cyclohexanen, linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen Dialkylethern, Siliconölen und/oder aliphatischen bzw. naphth nischen Kohlenwasserstoffen.

- 3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Emulgatoren enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von
 - (b1) Anlagerungsprodukten von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
 - (b2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diestern von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin:
 - (b3) Glycerinmono- und -diestern und Sorbitanmono- und -diestern von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukten;
 - (b4) Alkylmono- und -oligoglycosiden mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierten Analoga:
 - (b5) Anlagerungsprodukten von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
 - (b6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinestern;
 - (b7) Anlagerungsprodukten von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusõl und/oder gehärtetes Ricinusõl;
 - (b8) Partialestern auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{6/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkoholen, Alkylglucosiden sowie Polyglucosiden;
 - (b9) Trialkylphosphaten sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphaten;
- (b10) Wollwachsalkoholen;

5

10

15

20

25

30

40

45

50

55

- (b11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymeren bzw. entsprechende Derivaten;
- (b12) Mischestern aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen;
- (b13) Polyalkylenglycolen;
- (b14) Betainen;
- (b15) Esterquats.
- 4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie UV-Lichtschutzfilter enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von 4-Aminobenzoesäure sowie ihren Estern und Derivaten, Methoxyzimtsäure und ihren Derivaten, Benzophenonen, Dibenzoylmethanen, Salicylatestern, 2-Phenylbenzimadozol-5-sulfonsäure, 1-(4-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, 3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on und Methylbenzylidencampher.
- 5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als UV-Lichtschutzfilter feindisperse

 Metalloxide bzw. Salze enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Titantoxid, Zinkoxid,
 Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk) und Bariumsulfat.
 - 6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als UV-Lichtschutzmittel Antioxidantien enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Superoxid-Dismutase, Tocopherolen (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).
 - 7. Verwendung von kationischen Biopolymeren als Wasserrepellentien zur Herstellung von Sonnenschutzmitteln.

8



Eur päisch s Patentamt

European Patent Office

Office uropéen des brevets



EP 0 879 592 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3: 09.10.2002 Patentblatt 2002/41

(51) Int Cl.7: **A61K 7/48**, A61K 7/42

(43) Veröffentlichungstag A2: 25.11.1998 Patentblatt 1998/48

(21) Anmeldenummer: 98106471.0

(22) Anmeldetag: 08.04.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten: AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 17.04.1997 DE 19716070

(71) Anmelder: Cognis Deutschland GmbH 40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- Wachter, Rolf, Diplom-Chemiker 40595 Düsseldorf (DE)
- Ansmann, Achim, Diplom-Chemiker 40699 Erkrath (DE)
- Kühne, Sabine 42781 Haan (DE)

(54) Sonnenschutzmittel

(57) Es werden neue Sonnenschutzmittel vorgeschlagen, enthaltend Ölkörper, Emulgatoren, Chitosane und UV-Lichtschutzfilter. Die Mittel zeichnen sich durch hohe Wasserresistenz, Phasenstabilität sowie besondere hautkosmetische Verträglichkeit aus.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 98 10 6471

	EINSCHLÄGIGI	DOKUMENTE		
Kategorle	Kennzeichnung des Dokur der maßgeblich	nents mit Angabe, soweit erforderlich, en Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (InLCL6)
Y	DE 295 20 747 U (HE 14. März 1996 (1996 * das ganze Dokumer	i-03-14)	1-6	A61K7/48 A61K7/42
Y .	DE 196 32 044 A (HE 20. Februar 1997 (1 * Seite 2 * * Seite 4, Zeile 56 * Seite 5 * * Seite 6, Zeile 46 * Ansprüche 1-3,7,8	997-02-20) 3-68 * 3,47 *	1-6	
A	"Chitosan derivati MANUFACTURING CHEMI Bd. 62, Nr. 5, 1991 XP002078079 Woolwich (London) 6 * Seite 29, letzter Absatz 5 *	ST, , Seiten 29-30,	1-6	
X	US 5 013 763 A (TRU 7. Mai 1991 (1991-0 * Spalte 2, Zeile 1 * Spalte 3, Zeile 1	-19,39-68 *	7	RECHERCHERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
X	APPLICATIONS" ADVANCES IN CHITIN	ITOSAN IN SKIN CARE SCIENCES, XX, XX, 671-677, XP001024368 er Absatz *	7	
Der vo		rde für alle Patentansprüche erstellt		
	Recheroheriort	Absorbuildetum der Recherche	61-	Profer
X : von Y : von ande A : tech	DEN HAAG ATEGORIE DER GENANNTEN DOK besonderer Bedeutung allein betrech besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung denselben Kate nologiacher Hintergrund isschriftliche Offenbezung	tet E : Alteres Patentido nach dem Anne g mit einer D : In der Anmeldur gorie L : aus anderen Grü	grunde liegende kument, das jedo idedatum varöfler ig angeführtes Do inden angeführtes	itaicht worden let Kument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C00)



Nummer der Anmeldung

EP 98 10 6471



MANGELNDE EINHEITLICHKEIT **DER ERFINDUNG ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 98 10 6471

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentammeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämtlich:

1. Ansprüche: 1-6

Sonnenschutzmittel, enthaltend

a/ Ölkörper, b/ Emulgatoren, c/ Chitosane und d/ UV-Lichtschutzfilter

2. Anspruch: 7

Verwendung von kationischen Biopolymeren als Wasserrepellentien zur Herstellung von Sonnenschutzmittel.

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 98 10 6471

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datel des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-08-2002

DE 29520747 U 14-03-1996 DE 19542141 A1 15-05-1997 DE 29520747 U1 14-03-1996 DE 59607818 D1 08-11-2001 EP 0776656 A1 04-06-1997 ES 2164821 T3 01-03-2002 DE 19632044 A 20-02-1997 DE 19632044 A1 20-02-1997 US 5013763 A 07-05-1991 CA 1330948 A1 26-07-1994	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) Patentfam	Datum der Veröffentlichung		
DE 59607818 D1 08-11-2001 EP 0776656 A1 04-06-1997 ES 2164821 T3 01-03-2002 DE 19632044 A 20-02-1997 DE 19632044 A1 20-02-1997	DE	29520747 U 14-03-1		14-03-1996	DE	19542141 A1		15-05-1997
EP 0776656 A1 04-06-1997 ES 2164821 T3 01-03-2002 DE 19632044 A 20-02-1997 DE 19632044 A1 20-02-1997						29520747	U1	14-03-1996
ES 2164821 T3 01-03-2002 DE 19632044 A 20-02-1997 DE 19632044 A1 20-02-1997								
DE 19632044 A 20-02-1997 DE 19632044 A1 20-02-1997								
					ES	2164821	Т3	01-03-2002
US 5013763 A 07-05-1991 CA 1330948 A1 26-07-1994	DE	19632044	A	20-02-1997	DE	19632044	A1	20-02-1997
	 US	5013763	Α	07-05-1991	CA	1330948	A1	26-07-1994
								``

EPO FORM PO461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentarnts, Nr.12/82

2/9/1 DIALOG(R) File 351: Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv. 012141456 WPI Acc No: 1998-558368/199848 XRAM Acc No: C98-167248 Sun protection formulation forming fine stable emulsion with good water resistance and skin cosmetic compatibility - contains chitosan, oil, emulsifier and ultraviolet light filter Patent Assignee: HENKEL KGAA (HENK); COGNIS DEUT GMBH (COGN-N) Inventor: ANSMANN A; KUEHNE S; WACHTER R Number of Countries: 024 Number of Patents: 003 Patent Family: Kind Date Kind Date Applicat No Patent No 19970417 199848 B A1 19981022 DE 1016070 Α DE 19716070 A2 19981125 EP 98106471 19980408 Α 199851 EP 879592 Α 19970417 200041 DE 19716070 C2 20000824 DE 1016070 Priority Applications (No Type Date): DE 1016070 A 19970417 Patent Details: Patent No Kind Lan Pq Main IPC Filing Notes DE 19716070 A1 7 A61K-007/42 A61K-007/42 EP 879592 A2 G Designated States (Regional): AL AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI A61K-007/42 DE 19716070 C2 Abstract (Basic): DE 19716070 A Sun protection formulation contains (a) oil, (b) emulsifier, (c) chitosan and (d) UV light filter. Also claimed is the use of cationic biopolymers as water repellents for the production of sun protection agents. ADVANTAGE - Phase separation tends to occur with oils and emulsions containing large amounts of UV filter. In addition, chemical reactions between many UV filters and other components reduce the storage stability. Consumers require transparent formulations with high skin cosmetic compatibility, even on very sensitive skin, and also high enough water resistance to eliminate the need for re-application after bathing. Chitosans stabilise emulsions, so that finely-divided formulations are obtained, which have excellent storage stability, even at temperatures above 50 deg. C. They are also extremely resistant to water. The formulations have high skin cosmetic compatibility. Dwq.0/0 Title Terms: SUN; PROTECT; FORMULATION; FORMING; FINE; STABILISED; EMULSION ; WATER; RESISTANCE; SKIN; COSMETIC; COMPATIBLE; CONTAIN; CHITOSAN; OIL; EMULSION; ULTRAVIOLET; LIGHT; FILTER Derwent Class: A96; D21; E19 International Patent Class (Main): A61K-007/42 International Patent Class (Additional): A61K-007/48 File Segment: CPI Manual Codes (CPI/A-N): A10-E09; A12-V04C; D08-B09A; E05-E03; E05-G09C; E05-G09D; E06-D05; E07-A02D; E07-A02H; E10-A07; E10-A22; E10-B02A; E10-C03; E10-C04C; E10-E04; E10-F02A1; E10-F02A2; E10-G02G1; E10-H01D; E31-P05; E34; E35 Chemical Fragment Codes (M3):

- *01* G011 G012 G013 G019 G100 H401 H481 H5 H541 H542 H581 H582 H583 H584 H589 H8 J011 J012 J271 J272 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M262 M272 M281 M282 M312 M313 M321 M322 M323 M331 M332 M342 M383 M392 M393 M414 M416 M510 M520 M530 M531 M532 M540 M620 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 Q623 R022 9848-ANZ01-K 9848-ANZ01-M
- *02* H4 H401 H402 H481 H482 H581 H582 H583 H584 H589 H714 H721 H722 H8 J0
 J011 J012 J2 J271 J272 M210 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225
 M226 M231 M232 M233 M262 M281 M282 M312 M313 M321 M322 M323 M332
 M342 M343 M383 M391 M392 M393 M416 M620 M782 M903 M904 Q130 Q254
 O263 O623 R022 9848-ANZ02-K 9848-ANZ02-M
- *03* F012 F013 F014 F113 H4 H402 H403 H421 H422 H481 H482 H483 H521 H522 H581 H582 H583 H584 H589 H714 H721 H722 H8 J0 J011 J012 J2 J221 J271 J272 K0 L8 L810 L821 L831 M210 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262 M281 M282 M312 M321 M322 M323 M332 M342 M343 M373 M383 M391 M392 M393 M413 M510 M521 M530 M540 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 Q623 R022 9848-ANZ03-K 9848-ANZ03-M
- *04* F012 F013 F014 F015 F016 F019 F113 F123 F199 H4 H403 H404 H405 H422 H423 H424 H481 H482 H483 H5 H521 H522 H523 H581 H582 H583 H584 H589 H8 K0 L8 L810 L821 L822 L823 L824 L831 M126 M129 M141 M149 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M272 M281 M311 M312 M321 M322 M323 M332 M342 M373 M383 M391 M392 M393 M413 M510 M521 M522 M523 M530 M540 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 Q623 R022 9848-ANZ04-K 9848-ANZ04-M
- *05* H401 H402 H403 H404 H481 H482 H483 H484 H714 H721 H722 H723 J0 J011 J012 J013 J014 J2 J271 J272 J273 L630 L660 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M334 M340 M342 M343 M381 M383 M391 M392 M393 M416 M620 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 Q623 R022 9848-ANZ05-K
- *06* F012 F013 F014 F015 F016 F019 F113 F123 F199 H4 H401 H402 H403 H404 H405 H421 H422 H423 H424 H481 H482 H483 H484 H521 H581 H714 H721 H722 H723 H8 J0 J011 J012 J013 J014 J2 J221 J222 J271 J272 J273 L810 L821 L822 L823 L824 L831 M126 M141 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262 M280 M281 M282 M283 M311 M315 M316 M321 M322 M331 M332 M334 M342 M344 M373 M381 M383 M391 M392 M413 M416 M510 M520 M521 M522 M530 M540 M620 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 Q623 R022 9848-ANZ06-K
- *07* B415 B701 B713 B720 B815 B831 H581 H582 H583 H584 H589 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M272 M281 M282 M283 M312 M320 M321 M322 M323 M332 M342 M383 M391 M392 M393 M411 M510 M520 M530 M540 M620 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 Q623 R022 9848-ANZ07-K 9848-ANZ07-M
- *08* F012 F013 F014 F015 F016 F019 F123 F199 H401 H402 H403 H404 H405 H422 H424 H481 H482 H483 H484 H521 H522 H523 H581 H583 H713 H714 H716 H721 H722 H723 J0 J011 J013 J014 J171 J172 J173 J2 J221 J222 J271 J272 J273 L660 L699 L810 L821 L831 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262 M272 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M334 M340 M342 M344 M349 M373 M381 M383 M391 M392 M393 M413 M416 M510 M520 M521 M522 M523 M530 M540 M620 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 Q623 R022 9848-ANZ08-K 9848-ANZ08-M
- *09* G010 G011 G013 G100 H100 H141 H401 H441 H541 H721 J0 J011 J131 J171 J231 J271 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M272 M280 M281 M282 M312 M320 M321

- M332 M342 M372 M391 M414 M510 M520 M531 M540 M782 M903 M904 Q130 O254 Q263 R022 9848-ANZ09-K 9848-ANZ09-M
- *10* G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G018 G019 G100 J5 J581 M1 M121 M131 M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M280 M281 M282 M283 M320 M414 M510 M520 M532 M540 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 R022 9848-ANZ10-K 9848-ANZ10-M
- *11* G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G018 G019 G100 H541 J5 J582 M1 M121 M135 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M272 M280 M281 M282 M283 M311 M321 M342 M382 M391 M414 M510 M520 M532 M540 M782 M903 M904 Q130 O254 O263 R022 9848-ANZ11-K 9848-ANZ11-M
- *12* G013 G031 G036 G038 G060 G111 G623 H7 H720 J5 J561 M1 M123 M132 M210 M211 M240 M283 M311 M321 M343 M414 M510 M520 M531 M541 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 R022 9848-ANZ12-K 9848-ANZ12-M
- *13* H1 H181 J0 J011 J1 J171 K0 L7 L722 M210 M211 M273 M283 M311 M321 M342 M349 M381 M391 M416 M620 M782 M903 M904 M910 Q130 Q254 Q263 O623 R022 R00829-K R00829-M
- *14* H4 H402 H482 H5 H589 H8 M280 M312 M313 M314 M315 M316 M323 M331 M332 M333 M342 M383 M393 M620 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 Q623 R022 R90114-K R90114-M
- *15* A313 A940 A960 C710 C730 M411 M417 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 R022 R10662-K R10662-M
- *16* A313 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782 M903 M904 M910 Q130 Q254 Q263 R022 R01544-K R01544-M
- *17* A256 A940 C108 C316 C540 C730 C801 C802 C803 C804 C805 M411 M782 M903 M904 M910 Q130 Q254 Q263 R022 R01739-K R01739-M
- *18* A758 A940 A960 A970 C710 C730 M411 M417 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 R022 R10427-K R10427-M
- *19* A758 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782 M903 M904 O130 O254 O263 R022 R06210-K R06210-M
- *20* A426 A940 A960 C710 C730 M411 M417 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 R022 R07107-K R07107-M
- *21* A426 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 R022 R03239-K R03239-M
- *22* A212 A940 B114 B701 B712 B720 B831 C108 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782 M903 M904 M910 Q130 Q254 Q263 R022 R01541-K R01541-M
- *23* G013 G031 G034 G038 G060 G111 G623 H7 H720 M1 M123 M132 M210 M211 M240 M283 M311 M321 M343 M414 M510 M520 M531 M541 M610 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 R022 R11332-K R11332-M
- *24* D012 D022 D711 G010 G100 K0 K4 K431 M1 M113 M280 M320 M412 M511 M520 M531 M540 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 R022 R04948-K R04948-M
- *25* B114 B701 B712 B720 B831 C101 C108 C800 C802 C804 C805 C807 M411 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 R022 R06012-K R06012-M
- *26* A422 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782 M903 M904 M910 Q130 Q254 Q263 R022 R01966-K R01966-M
- *27* A422 A940 A960 C710 C730 M411 M417 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 R022 R19161-K R19161-M
- *28* A430 C710 C810 M411 M417 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 R022 R06421-K R06421-M
- *29* A430 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782 M903 M904 M910 Q130 Q254 Q263 R022 R01520-K R01520-M
- *30* A540 A940 A960 C710 C730 M411 M417 M782 M903 M904 Q130 Q254 Q263 R022 R20698-K R20698-M
- *31* A540 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782 M903 M904 M910 Q130 Q254 Q263 R022 R01521-K R01521-M

Polymer Indexing (PS):

```
<01>
 *001* 018; P1445-R F81 Si 4A; S9999 S1376
 *002* 018; ND01; K9643 K9621; B9999 B3418-R B3372; Q9999 Q9176 Q9165;
       K9847-R K9790
 <02>
 *001* 018; R03882 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D76 D86 F08 F07 F24 F28
       F26 F34 H0293 P0599 G3623 M2313
 *002* 018; ND01; K9643 K9621; B9999 B3418-R B3372; Q9999 Q9176 Q9165;
       K9847-R K9790
 <03>
 *001* 018; H0000; M9999 M2153-R; M9999 M2777; P0055; H0226; P0975-R P0964
       F34 D01 D10
 *002* 018; ND01; K9643 K9621; B9999 B3418-R B3372; Q9999 Q9176 Q9165;
       K9847-R K9790
 *003* 018; Si 4A; H0157
  *004* 018; H0226
  < 04 >
  *001* 018; P1445-R F81 Si 4A; M9999 M2153-R; H0226; M9999 M2459
  *002* 018; ND01; K9643 K9621; B9999 B3418-R B3372; Q9999 Q9176 Q9165;
        K9847-R K9790
 *003* 018; H0157
 *004* 018; H0226
  <05>
  *001* 018; P8004 P0975 P0964 D01 D10 D11 D50 D82 F34; M9999 M2153-R;
       M9999 M2186; M9999 M2460
  *002* 018; ND01; K9643 K9621; B9999 B3418-R B3372; Q9999 Q9176 Q9165;
       K9847-R K9790
 *003* 018; P- 5A; H0157
  <06>
  *001* 018; R00113 G1070 G0997 D01 D11 D10 D50 D83 F29 F26; H0000; P0055;
        P0975-R P0964 F34 D01 D10; P8004 P0975 P0964 D01 D10 D11 D50 D82
        F34; M9999 M2153-R; M9999 M2186; M9999 M2200; M9999 M2813
  *002* 018; D11 D10 D82 D83; H0237-R; P0055; P0975-R P0964 F34 D01 D10;
       M9999 M2153-R; M9999 M2186; M9999 M2200; M9999 M2813
  *003* 018; ND01; K9643 K9621; B9999 B3418-R B3372; Q9999 Q9176 Q9165;
        K9847-R K9790
Derwent Registry Numbers: 0829-U; 1506-U; 1508-U; 1520-U; 1521-U; 1541-U;
  1544-U; 1739-U; 1966-U
Specific Compound Numbers: R00829-K; R00829-M; R90114-K; R90114-M; R10662-K
  ; R10662-M; R01544-K; R01544-M; R01739-K; R01739-M; R10427-K; R10427-M;
 R06210-K; R06210-M; R07107-K; R07107-M; R03239-K; R03239-M; R01541-K;
 R01541-M; R11332-K; R11332-M; R04948-K; R04948-M; R06012-K; R06012-M;
 R01966-K; R01966-M; R19161-K; R19161-M; R06421-K; R06421-M; R01520-K;
  R01520-M; R20698-K; R20698-M; R01521-K; R01521-M
Generic Compound Numbers: 9848-ANZ01-K; 9848-ANZ01-M; 9848-ANZ02-K;
  9848-ANZ02-M; 9848-ANZ03-K; 9848-ANZ03-M; 9848-ANZ04-K; 9848-ANZ04-M;
  9848-ANZ05-K; 9848-ANZ05-M; 9848-ANZ06-K; 9848-ANZ06-M; 9848-ANZ07-K;
  9848-ANZ07-M; 9848-ANZ08-K; 9848-ANZ08-M; 9848-ANZ09-K; 9848-ANZ09-M;
  9848-ANZ10-K; 9848-ANZ10-M; 9848-ANZ11-K; 9848-ANZ11-M; 9848-ANZ12-K;
 9848-ANZ12-M
```